

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-355570

(P 2 0 0 0 - 3 5 5 5 7 0 A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I        | テマコード (参考) |
|----------------------------|------|------------|------------|
| C07C 51/44                 |      | C07C 51/44 |            |
| B01D 3/14                  |      | B01D 3/14  | A          |
| C07B 63/00                 |      | C07B 63/00 | A          |
| 63/04                      |      | 63/04      |            |
| C07C 51/50                 |      | C07C 51/50 |            |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

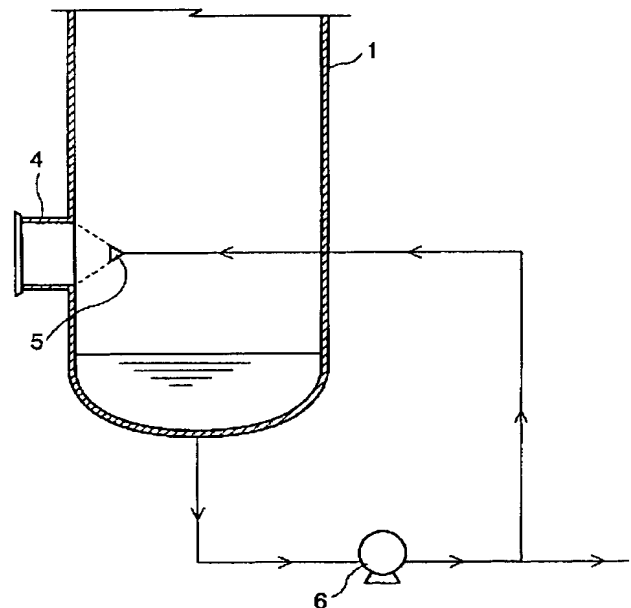
|              |                               |          |  |
|--------------|-------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願2000-111308 (P 2000-111308) | (71) 出願人 | 000004628<br>株式会社日本触媒<br>大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号 |
| (22) 出願日     | 平成12年 4 月 12 日 (2000. 4. 12)  | (72) 発明者 | 松本 行弘<br>兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の<br>1 株式会社日本触媒内       |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平11-110043                  | (72) 発明者 | 西村 武<br>兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の<br>1 株式会社日本触媒内        |
| (32) 優先日     | 平成11年 4 月 16 日 (1999. 4. 16)  | (74) 代理人 | 100067828<br>弁理士 小谷 悦司 (外 1 名)                     |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)                      |          |  |

(54) 【発明の名称】 易重合性化合物の重合防止方法

(57) 【要約】

【課題】 (メタ) アクリル酸や (メタ) アクリル酸エステル等の易重合性化合物を蒸留するにあたり、蒸留装置内部で発生しやすい重合を防止できる方法を提供する。

【解決手段】 蒸留装置を用い易重合性化合物を蒸留する方法において、蒸留装置内部に配設された構成部材に対して、該構成部材の周囲に存在する液と実質的に同一組成の液を、噴霧化投入手段で供給する。尚、前記噴霧化投入手段で供給する液は、上記構成部材の周囲の液温以下の温度に設定することが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 蒸留装置を用いて易重合性化合物を蒸留する方法であって、蒸留装置内部に配設された構成部材に対して、該構成部材の周囲に存在する液と実質的に同一組成の液を、噴霧化投入手段で供給することを特徴とする易重合性化合物の重合防止方法。

【請求項 2】 前記噴霧化投入手段で供給する液の温度が、前記構成部材の周囲の液温以下である請求項 1 に記載の重合防止方法。

【請求項 3】 前記噴霧化投入手段で供給する液の濡れ10 液量を、前記構成部材の表面積に対して  $0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2$  Hr 以上とする請求項 1 または 2 に記載の重合防止方法。

【請求項 4】 前記噴霧化投入手段で供給する液が重合禁止剤を含んでいる請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の重合防止方法。

【請求項 5】 前記蒸留装置に分子状酸素含有ガスを供給する請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の重合防止方法。

【請求項 6】 前記構成部材が、トレイ支持部材、充填物支持部材、フランジ、ノズル、鏡板、塔壁、チムニー、ダウンカマー、バッフル、攪拌軸である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の重合防止方法。20

【請求項 7】 前記易重合性化合物が、(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸エステルである請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の重合防止方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステルなどの易重合性化合物を蒸留する際の重合を防止する方法に関するものである。30

## 【0002】

【従来の技術】蒸留は沸点の異なる 2 種以上の液体混合物からなる原料液を加熱気化し、低沸点成分を主体とする蒸気を凝縮して液体混合物の成分分離を行う操作であり、成分間の相対揮発度の違いが大きい場合には、成分の分離が容易である。但し、通常では、液の一部を気化・凝縮させるだけでは期待する濃度で成分の分離はできないので、凝縮液の一部を塔頂から棚段や充填物の表面に還流し、蒸留装置を上昇する蒸気と塔頂から流下する液を適切に接触させることにより、低沸点成分を塔頂から留出し、高沸成分を塔底から取り出すことが一般的である。尚、蒸留装置としては、蒸留塔や、薄膜蒸発器及び蒸留塔を備えた反応器などがあり、必要に応じてコンデンサー、リボイラー、外部加熱手段などが設置されている。また、薄膜蒸発器の場合には、更に上部に塔を設置することもある。40

【0003】図 1 は、(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステル〔以下、(メタ)アクリル酸等とすることがある〕の蒸留に汎用されている棚段式蒸留装置 1 の断面説明図の 1 例であり、上記(メタ)アクリル酸等50

を主体とし、酢酸を不純物として含有する原料液を用いる場合を例に挙げて説明する。上記原料液は、塔壁より蒸留装置内へ供給される( $L_1$ )。低沸点成分である酢酸は、塔内における加熱により気化して塔内を上昇し、塔頂から凝縮器 2 へ送られ( $L_2$ )凝縮された後、系外に取り出される( $L_3$ )。一方、(メタ)アクリル酸等の高沸点成分は塔底より次工程に送液され( $L_4$ )、一部の精製液はリボイラー 3 を介して蒸留装置へ戻される( $L_5$ )。尚、凝縮液には、不純物である酢酸だけでなく上記(メタ)アクリル酸等も含んでいることから、(メタ)アクリル酸等の収率を向上させることを目的としてその一部は還流液として塔内へ戻され( $L_6$ )、蒸留装置内で再度気液接触させることにより上記(メタ)アクリル酸等は塔底に流下させるものである。

【0004】また図 2 は、(メタ)アクリル酸エステルの反応に汎用されている説明図の一例である。触媒としてイオン交換樹脂を有する反応器 18 には(メタ)アクリル酸と、アルコールを含有する液が供給され( $L_8$ )、攪拌機 21 で攪拌し、反応器ジャケットにスチーム投入することにより( $L_9$ )、反応させながら蒸留により生成水をベーパーとして追い出す( $L_{10}$ )。エステル化された(メタ)アクリル酸エステル含有液は( $L_{11}$ )から抜き出し、精製工程へ送液する( $L_{12}$ )。反応器 18 からのベーパーは上部に設置した蒸留塔に供給し( $L_{13}$ )、塔上部からの液供給( $L_{14}$ 、 $L_{15}$ )で気液接触させ、エステル、(メタ)アクリル酸、アルコールなどの液は反応器に流下する( $L_{16}$ )。塔上部からのベーパーは、凝縮器 24 に送られ( $L_{17}$ )凝縮された後、油水分離槽 23 へ送られる( $L_{18}$ )。油水分離後の水相は排出され( $L_{19}$ )、油相は蒸留塔 17 に還流される( $L_{20}$ )。また、必要に応じて、塔上部からアルコールが供給される様に構成されている( $L_{21}$ )。

【0005】ところで、上記(メタ)アクリル酸等は、非常に重合し易い化合物であることから、上記原料液や還流液には、ハイドロキノンやフェノチアジン等の重合禁止剤を含有させることが一般的であり、更には蒸留装置の下部( $L_7$ )から分子状酸素含有ガスを供給して重合を抑制する方法も採用されている。

【0006】また、これらの方法以外としては、特公昭 63-11921 号公報に、蒸留装置の蒸発面上下に外部加熱手段(例えば、加熱ジャケット)を設置することにより、気相部器壁などにおいて蒸気が凝縮して重合防止剤のない状態で凝縮液が重合することを防止する方法が開示されている。

【0007】しかしながら、重合は必ずしも防止されておらず、重合の発生により、しだいに精製効率が低下してしまうことから、蒸留装置の運転を停止し重合物の除去作業を行うことが比較的頻繁に行われていた。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に着

目してなされたものであり、(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステル等の易重合性化合物を蒸留するにあたり、蒸留装置内部で発生しやすい重合を防止できる方法を提供しようとするものである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決した本発明の重合防止方法とは、蒸留装置を用いて易重合性化合物を蒸留する方法であって、蒸留装置内部に配設された構成部材に対して、該構成部材の周囲に存在する液と実質的に同一組成の液を、噴霧化投入手段で供給することを要旨とするものである。尚、前記噴霧化投入手段で供給する液は、上記構成部材の周囲の液温以下に(周囲に存在する液の温度と同じか、或いは低く)することが望ましい。また濡れ液量(噴霧化して供給した液分の内、構成部材上に付着して構成部材を濡らした液量)を、前記構成部材の表面積に対して $0.5 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \text{ Hr}$ 以上とすることが望ましく、また上記噴霧化投入手段で供給する液は重合禁止剤を含有させることが推奨され、更に上記蒸留装置には分子状酸素含有ガスを供給することが望ましい。尚、分子状酸素含有ガスとしては、酸素ガスの他、空気を用いることができる。分子状酸素含有ガスの供給量(該ガスが酸素ガス以外の成分を含有する場合には酸素ガスとしての供給量)は、気相中に存在する易重合性化合物の蒸発蒸気量(標準状態換算)の $0.01 \sim 5$ 容量%であることが好ましく、 $0.02 \sim 3$ 容量%であればより好ましい。

【0010】前記構成部材としては、トレイ支持部材、充填物支持部材、フランジ、ノズル、鏡板(平形、皿形、半楕円形、半球形、円錐体形等)、塔壁、チムニー、ダウンカマー、バッフル、攪拌軸等が挙げられ、前記易重合性化合物としては、(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステル等が例示できる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】蒸留装置を用いて易重合性化合物を蒸留する際には、易重合性化合物が蒸留装置内部の構成部材表面で停滞することにより(即ち、同一の液が同一の場所に停滞することにより)重合するものである。特に、気相が凝縮した液が構成部材上で停滞した場合には、重合禁止剤がほとんど含まれていない液体として停滞するので、重合物の量が多くなりやすく、しばしば運転をストップさせる原因となっていた。

【0012】本発明者らは、アクリル酸等の易重合性化合物を蒸留する際に、蒸留装置内部の構成部材表面で液体の滞留がないようにして蒸留を行うと蒸留装置内での重合を効果的に防止でき、そのためには構成部材表面の全面に亘って構成部材の周囲に存在している液と実質的に同一組成の液を用いて散布すればよいことを見出し、本発明に想到した。さらに散布液の液温を構成部材の周囲に存在している液の温度と同一にするか、或いは低くすることが好ましく、更には重合禁止剤を含有させれば

望ましく、蒸留装置内に分子状酸素が存在すると一層効果が顕著である。

【0013】蒸留装置内の構成部材に散布する液体は、構成部材の周囲に存在している液と実質的に同一組成の液である。具体的には、フィード液(原料液)、塔内からの拔出し液、還流液、ボトム循環液(精製液)等を用いればよく、これらの液体の一部または全部を散布すればよい。また、これらの液は構成部材の周囲に存在している液よりも易重合性化合物が低濃度または低粘度であることが好ましく、蒸留の運転操作に問題のない程度に、この液を水、アルコール、共沸溶剤、抽出溶剤等で希釈して、より低い濃度または粘度にして散布することが推奨される。

【0014】更に、構成部材に供給する液の温度が、構成部材の周囲の温度より高い場合には、供給液の一部が蒸発して液の散布が不安定となるので、蒸留装置内の構成部材の周囲温度以下の液を供給することが好ましい。尚、供給液の温度が低すぎると、構成部材周囲のガスが凝縮し過ぎて重合防止効果が減少するので、供給液温度は蒸留装置内の構成部材の周囲温度よりも $0 \sim 40^\circ\text{C}$ 低くすることが好ましく、 $1 \sim 30^\circ\text{C}$ 以下であればより望ましい。

【0015】重合禁止剤としては、ハイドロキノン、フェノチアジン、メトキノン、酢酸マンガ、ニトロソフェノール、クペロン、N-オキシル化合物、ジブチルチオカルバミン酸銅などが知られており、上記重合禁止剤を易重合性化合物や溶剤などに溶解させ、フィード液や還流液、ボトム循環液の供給ラインに投入するか、直接蒸留装置内に供給すればよい。尚、ボトム循環液には、通常、蒸留装置に投入された重合禁止剤が比較的多量に含有されているので、新たに重合禁止剤を加えなくても、蒸留装置内に戻し構成部材に散布すればよい。

【0016】重合を防止する上で、分子状酸素含有ガスを供給することが推奨され、上記分子状酸素含有ガスは、酸素濃度が低いと重合防止に必要な分子状酸素ガス量が多くなり、真空装置での容量が大きくなると共に、蒸留装置、真空装置での重合物の量が多くなることから、空気の酸素濃度( $20 \sim 21 \text{ vol} \%$ )以上であることが望ましく、 $40 \sim 100 \text{ vol} \%$ であればより望ましく、 $80 \sim 100 \text{ vol} \%$ であればより一層望ましい。

【0017】本発明方法では、蒸留装置内の構成部材に対して、その全面を均一に濡らす様に、噴霧化投入手段(スプレー)で液を散布するものであるが、スプレーのタイプやノズル数、流量等の噴霧化の条件は、構成部材の配設位置や、蒸留装置内の雰囲気に応じて適宜設定すればよいが、いずれにしても構成部材の全面をできるだけ均一に濡らすように設定することが望ましい。

【0018】また噴霧液量が、構成部材表面積に対して、濡れ液量が $0.5 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \text{ Hr}$ 以上であれば好まし

く、 $1\text{ m}^3/\text{m}^2\text{ H r}$ 以上であればより望ましく、 $2\text{ m}^3/\text{m}^2\text{ H r}$ 以上であればより一層望ましい。尚、上記構成部材表面積とは、フランジやノズルについては、 $(\pi/4)D^2$  (但し、 $D$ は直径) で表わされる面積であり、その他の部材については、液噴霧ノズルの広がり角度と構成部材表面との距離で算出できる濡れ面積を言う。

【0019】蒸留装置内に配設されている構成部材としては、トレイ支持部材、充填物支持部材、フランジ、ノズル、鏡板、塔壁、チムニー、ダウンカマー、バフ10 ル、攪拌軸等がある。尚、本発明でノズルとは、蒸留装置に設置されているものすべてを含むものであり、ガスや液の入口または出口ノズルをはじめ、マンホール、計装機器座 (圧力計座、液面計座、温度計座等) などが挙げられる。このような構成部材であって、気相の凝縮により生成した液が停滞して重合が発生し易い箇所に液をスプレーし液の停滞を防止することにより重合発生を防止することができる。また、液相部についても、噴霧液により停滞している液を移動させることにより、重合を防止することができる。

【0020】本発明に係る易重合性化合物の好適な例としては、(メタ) アクリル酸と(メタ) アクリル酸エステルが挙げられ、後者の例としては、メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、 $n$ -プロピル15 エステル、イソブチルエステル、 $n$ -ブチルエステル、2-エチルヘキシルエステル、2-ヒドロキシエチルエステル、ヒドロキシプロピルエステル、ジアルキルアミノエチルエステル等が挙げられるが、中でも最も容易に重合しやすい(メタ) アクリル酸に対して本発明方法は非常に効果的である。

【0021】図3~8は、いずれも本発明例を示す概略説明図であり、図3は蒸留装置1の下部に設けられているマンホール4に対して、塔底から導出された精製液を蒸留装置1に戻し、噴霧化投入手段5によりスプレーする方法を示している。図4は、塔頂に配設された鏡板7及び/又は塔頂から次工程の凝縮器へのペーパーライン8に対して、噴出口を4か所に有する噴霧化投入手段9により還流液をスプレーする方法を示している。図5は、棚段式蒸留装置のトレイ10下部のダウンカマー10aに対して、原料液を投入する方法を示している。図6は、蒸留装置内の途中から液を抜き出す目的で配設されたチムニー11に対して、抜き出し液の一部を戻し、噴霧化投入手段12によりスプレーする方法を示している。図7は、充填式蒸留装置14において、充填層15の支持部材16に対して液を噴霧化投入手段17によりスプレーする方法を示している。図8は、反応蒸留する反応器において、攪拌機21、バフ20、マンホール26に対して、噴霧化投入手段25によりスプレーする方法を示している。また図3~8は、気相部の気相が凝縮した液の重合ばかりでなく、噴霧液の液相部への落20

下により、液の移動を起こさせ、滞留時間を少なくし、重合を防止する例を示すものでもある。

【0022】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の主旨に基づいて設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0023】

【実施例】[実施例1] 内径1300mm、段数50段のステンレス鋼製(SUS316)のシーブトレイを内装したステンレス鋼製(SUS316)の蒸留装置を用い、アクリル酸の精製を行った。蒸留中の塔頂の温度は63℃、圧力は4.7kPa(35mmHg)とし、塔底の温度は100℃、還流比は1.8に設定した。原料液には、重合防止剤としてフェノチアジンを50ppm含有させ、還流液には、メトキノン100ppm含有させた。更に塔底から塔頂ペーパー量(標準状態換算)に対して分子状酸素を0.3vol.%の条件下で供給して連続運転した。

【0024】その際、ボトム循環液を使って、塔底のマンホール(径500mmφ)に500リットル/hrの流量(濡れ液量 $2.5\text{ m}^3/\text{m}^2\text{ H r}$ )のスプレーで90℃の液を全面に散布したところ、約1ヶ月間順調に運転することができた。

【0025】[比較例1] 塔底のマンホールにスプレーを行わなかったこと以外は、実施例と同様にして、蒸留を行った。その結果、8日間稼働した後、塔底より液抜き出しが不可能になった。停止して点検したところ、塔底部に約2kgの重合物が付着しており、それが塔底部の抜き出し配管を詰まらせていた。

【0026】[実施例2] 実施例1において、塔底に分子状酸素を供給しなかったこと以外は、実施例1と同様にして蒸留を行った。その結果、17日間稼働した後、塔底より液の抜き出しが不可能になった。停止して点検してみたところ、塔底部に約1kgの重合物が付着し、それが塔底部の抜き出し配管を詰まらせていた。稼働日数は比較例の2倍以上であるものの、分子状酸素を供給することが望ましいことが分かる。

【0027】[実施例3] 実施例1において、スプレーの液の温度を55℃にして散布したこと以外は、実施例1と同様にして蒸留を行った。その結果、25日稼働後の抜き出し液に重合物が確認されたので、停止して点検したところ、塔底部に約0.5kgの重合物が付着していた。

【0028】[実施例4] 内径3500mm、直胴高さ3500mmのステンレス鋼製(SUS316)の攪拌槽型反応器と、上部に設置した内径1100mm、充填高さ(充填物:カスケードミニリング2P)5000mmのステンレス鋼製(SUS316)の充填塔を用い、2-エチルヘキシルアルコールとアクリル酸のエステル化反応蒸留を行った。反応蒸留中の塔頂温度は43℃、圧力は8kPa(絶対圧力)、反応器の反応温度は90

℃とし、触媒としてイオン交換樹脂を用い、塔上部からフェノチアジン100ppm含有した2-エチルヘキシルアルコール、反応器上部からは、メトキノンを経含有した200ppm含有したアクリル酸含有液を供給した。更に、反応器下部から塔頂ペーパー量(標準状態換算)に対して空気を0.15vol. %の条件下で供給して連続運転した。

【0029】その際、反応器から抜き出した反応液の一部を使って、バッフル(径200mmφ)2本に夫々500リットル/h r(濡れ液量、濡れる長さ500mmで1.6m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h r)、上部マンホール(径500mmφ)に500リットル/h r(濡れ液量、濡れる長さ500mmで1.6m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h r)のスプレーで散布したところ、約1ヶ月順調に運転することができた。

【0030】[比較例2]スプレーを行わなかったこと以外は、実施例3と同様にして反応蒸留を行った。その結果、20日稼働後、反応抜き出し液に重合物がみられたため、停止して点検したところ、バッフル、攪拌機、マンホールに約2kgの重合物が付着していた。

【0031】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されているので、(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステル等の易重合性化合物を蒸留するにあたり、重合を防止する方法が提供できることとなった。

【図面の簡単な説明】

【図1】蒸留方法の代表例を示す概略説明図である。

【図2】本発明に係る重合防止方法を示す概略説明図である。

【図3】本発明に係る重合防止方法を示す概略説明図である。

【図4】本発明に係る重合防止方法を示す概略説明図である。

【図5】本発明に係る重合防止方法を示す概略説明図である。

【図6】本発明に係る重合防止方法を示す概略説明図である。

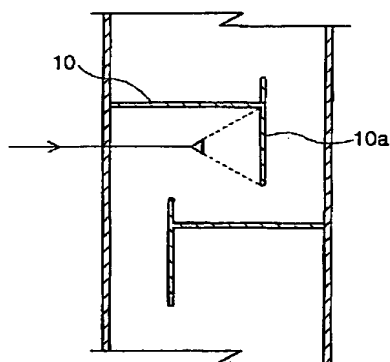
【図7】本発明に係る重合防止方法を示す概略説明図である。

【図8】本発明に係る重合防止方法を示す概略説明図である。

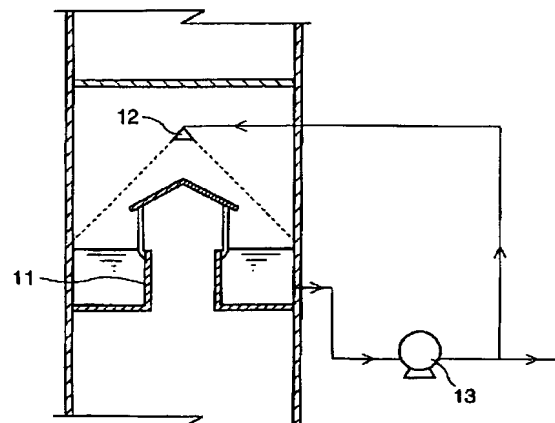
【符号の説明】

- |     |         |
|-----|---------|
| 1   | 蒸留装置    |
| 2   | 凝縮器     |
| 3   | リボイラー   |
| 4   | マンホール   |
| 5   | 噴霧化投入手段 |
| 6   | ポンプ     |
| 7   | 鏡板      |
| 8   | ペーパーライン |
| 9   | 噴霧化投入手段 |
| 10  | トレイ     |
| 10a | ダウンカマー  |
| 11  | チムニー    |
| 12  | 噴霧化投入手段 |
| 13  | ポンプ     |
| 14  | 充填式蒸留装置 |
| 15  | 充填層     |
| 16  | 支持部材    |
| 17  | 噴霧化投入手段 |
| 18  | 反応器     |
| 19  | 蒸留塔     |
| 20  | バッフル    |
| 21  | 攪拌機     |
| 22  | ポンプ     |
| 23  | 油水分離槽   |
| 24  | 凝縮器     |
| 25  | 噴霧化投入手段 |
| 26  | マンホール   |

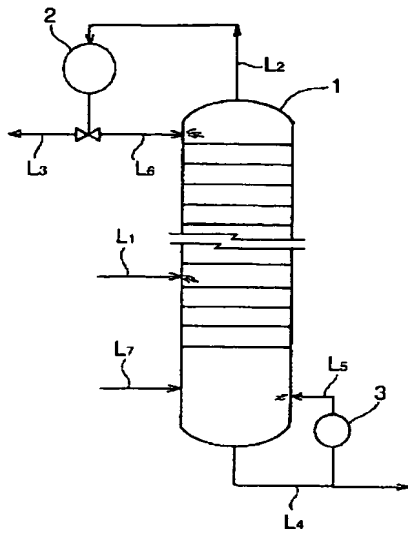
【図5】



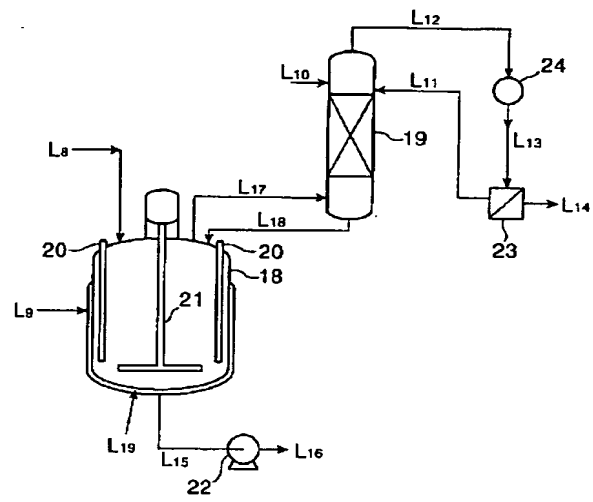
【図6】



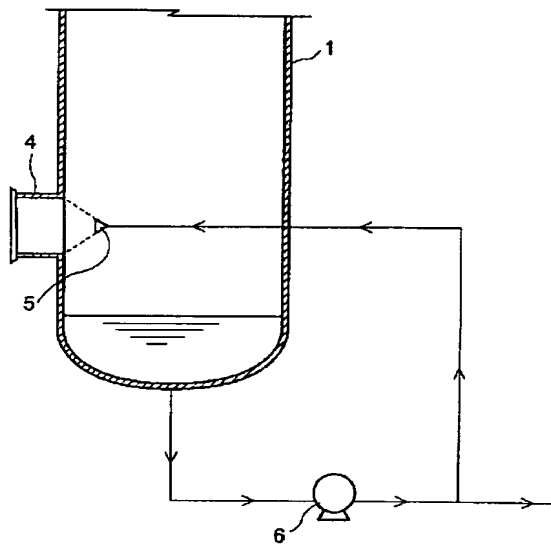
【図1】



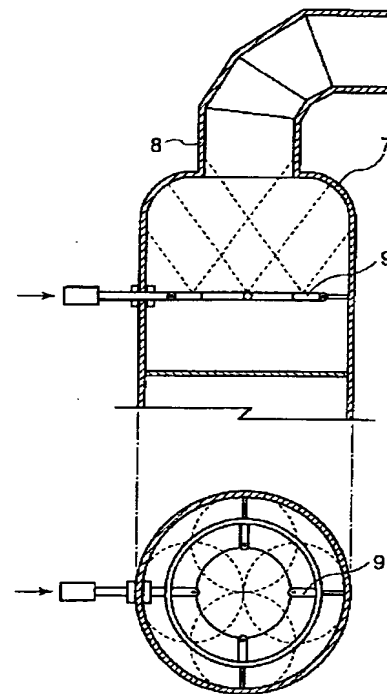
【図2】



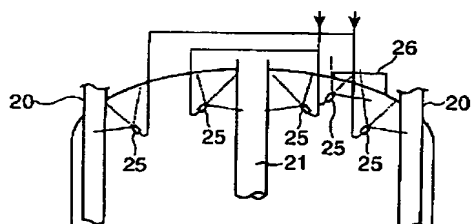
【図3】



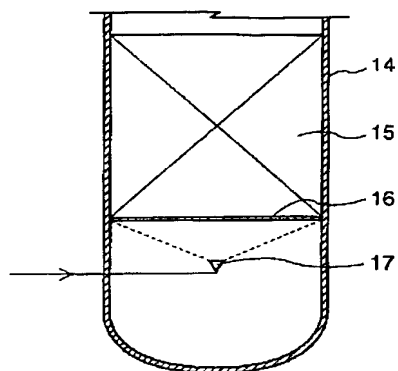
【図4】



【図8】



【図 7】



---

フロントページの続き(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

57/04

57/04

67/54

67/54

67/62

67/62

69/653

69/653

